

DERWENT-ACC-NO: 1974-33654V

DERWENT-WEEK: 197418

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: **Piezoelectric** ceramic compsn - comprising a solid soln
of lead, manganese, niobium and zirconium oxides

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

Title ceramic consists of a solid soln. of formula (I) $\text{Pb/Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{)}_x$.
 Zr_zO_3 (I), (where x is 0.1-0.6; Z is 0.4-0.9; $x + z = 1.0$) and 0.01-1.0 wt.%
of $\geq 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ or **Cr₂O₃**. The ceramics are suitable for ceramic filters, and
transducers.

Title - TIX (1):

Piezoelectric ceramic compsn - comprising a solid soln of lead, manganese,
niobium and zirconium oxides

Standard Title Terms - TTX (1):

**PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION COMPRISE SOLID SOLUTION LEAD MANGANESE
NIOBIUM ZIRCONIUM**

昭49-14317

特 許 公 報

④ 公告 昭和 49 年(1974) 4 月 6 日

発明の数 4

(全 9 頁)

1

2

⑤ 圧電性磁器

- ① 特 願 昭 4 7 - 8 6 0 0 3
② 出 願 昭 4 3 (1 9 6 8 .) 1 2 月 2 0 日
③ 特 願 昭 4 3 - 9 4 0 7 3 の 割 割
④ 発 明 者 米沢正智
東京都港区芝 5 の 3 3 の 1 日本電
気株式会社内
同 坪内啓夫
同所
同 高橋政雄
同所
同 明石雅夫
同所
⑤ 出 願 人 日本電気株式会社
東京都港区芝 5 の 3 3 の 1
⑥ 代 理 人 弁理士 内原晋

発明の詳細な説明

本発明は $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$ 或は $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ で構成される固溶体において Pb の 20 原子% 以下を Ca, Sr, Ba で置換することも許される固溶体を主成分とし、副成分として酸化鉄 (Fe_2O_3) 酸化クロム (Cr_2O_3) を添加含有せしめた圧電性磁器にかかる。

その目的とする所は優れた時間安定度を示す磁器組成物を提供することにある。

圧電材料の代表的な用途に磁器濾波器用素子や機械濾波器のトランスジューサ素子がある。

これらの用途に使用される圧電性を実用的に評価するに当り、最も基本になる関性は電気機械結合係数と機械的品質係数である。これらの定数以外に圧電的諸定数や誘電的諸定数の時間に対する安定度も実用的に重要な判定基準になつてい

ここで共振周波数 (f_r) は圧電的諸定数の中で最も重要なものの一つであり、誘電率 (ϵ) は

誘電的諸定数の中で最も重要であるため、実際には f_r や ϵ の安定度が最も重要な判定基準になる。

所で、圧電材料を実用化する場合、単に f_r や ϵ との安定度がそれぞれ改善されているだけでは不完全であつて、電気機械結合係数を k とした時に、 k^2 (f_r の安定度) および k^2 (ϵ の安定度) が重要であり、これらができるだけ大きい値を持つことが望まれる。すなわち、 f_r の時間に対する安定度を例えば経時変化量 ($f_r \cdot \Delta R$) の逆数で表わし、 ϵ の時間に対する安定度を経時変化量 ($\epsilon \Delta R$) の逆数で表わした時に k^2 との積、換言すれば $k^2 (1/f_r \cdot \epsilon \Delta R)$ 及び $k^2 (1/\epsilon \Delta R)$ ができるだけ大きくなることが望まれる。

上記の事実は例えば、“狭帯域機械濾波器の考察”、1966 年電気通信学会、回路網理論研究会資料、No. 97-6 が詳細に説明している。

実用性の判定において参考になる基本定数としては、これらの他に誘電率 (ϵ)、誘電損失 ($\tan \delta$) 等の各種定数がある。そして実用に供する

に当つてはこれらの内のいくつかの特定の定数を任意の値に調整できることが強く望まれる場合が多い。

このようにある種の物質定数を特別に改善することが実用的に有益な効果をもたらすことは、例えばプロシーディングス・オブ・ジ・アイ・イー・イー誌 [H. Jaffe, D. A. Berlincourt, “Piezoelectric Materials” Vol. 53, No. 10 (1965) pp. 1372-1386] や米国特許第 3144411 号明細書に詳細に述べてある。

例えば電氣的インピーダンスを低下せしめることが必要な用途には誘電率 (ϵ) の大きな材料が望まれ、逆に増大せしめることが必要な用途では誘電率 (ϵ) の小さな材料が望まれる。

本発明は $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3$ において Pb の一部を Ca, Sr, Ba で置換することも許される固溶体を主成分とし副成分として Fe_2O_3 , Cr_2O_3 を含有せしめた組成物が k^2

3

(安定度) および Q_m の改善された圧電性磁器になることを新たに発見しさらに $PbTiO_3$ を固溶させた $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ において Pb の一部を Ca, Sr, Ba で置換することも許される固溶体を主成分とし、副成分として Fe_2O_3, Cr_2O_3 を添加した組成物を合成するならば k の値も k^2 (安定度) も Q_m も改善されることを発見したものである。

本発明の有効な組成範囲を更に詳細に表現するならば $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbZrO_3$ において

$$[Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_x[PbZrO_3]_z$$

$$x + z = 1.00$$

と表現した時に、 x, z の値がそれぞれ

$$0.10 \leq x \leq 0.60$$

$$0.40 \leq z \leq 0.90$$

と表わされる組成範囲内にあり、かつ Pb の 20 原子%以下を Ca, Sr, Ba で置換することも許される固溶体を主成分とし副成分として Fe_2O_3, Cr_2O_3 の内一種類以上の酸化物を全量に対して 0.01 ないし 1.0 重量%含有せしめたものである。

そして $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ において

$$[Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_x[PbTiO_3]_y[PbZrO_3]_z$$

$$ただし \quad x + y + z = 1.00$$

と表現した時に x, y, z の値がそれぞれ

| x | y | z |
|------|------|------|
| 0.10 | 0.00 | 0.90 |
| 0.60 | 0.00 | 0.40 |
| 0.60 | 0.30 | 0.10 |
| 0.10 | 0.80 | 0.10 |
| 0.01 | 0.71 | 0.23 |
| 0.01 | 0.09 | 0.90 |

と表わされる組成比で囲まれる組成範囲内にあり、かつ Pd の 20 原子%以下を Ca, Sr, Ba で置換することも許される固溶体を主成分とし、副成分として Fe_2O_3, Cr_2O_3 の内一種類以上の酸 40 化物を 0.01 ないし 1.0 重量%含有せしめた組成物である。

本発明組成物は鉛、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを二価金属元素として含有し、ジル

4

コン、チタンを四価金属元素として含有している。そして更にマンガンおよびニオブを実質的に四価金属と同等になるような配合比にして含有せしめている。

5 以上の組成物が優れた圧電性を示すことを次に実施例によつて説明する。

実施例 1

本発明の磁器を得る出発原料としては酸化鉛 (PbO)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、炭酸バリウム ($BaCO_3$)、炭酸マンガン ($MnCO_3$)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化ジルコン (ZrO_2)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、および酸化クロム (Cr_2O_3) の各粉末を用いた。これらはいずれも化学的に純度 98% 以上を有している。そして $CaCO_3, SrCO_3, BaCO_3, MnCO_3$ はそれぞれ CaO, SrO, BaO, MnO に換算して所要量を得るようにした。

各粉末を所定量だけ秤量し、ボールミルで混合処理し、混合粉末を 900℃ で 1 時間予焼した。

粉砕後、少量の水を加え、700 kg/cm² の圧力で直径 20 mm の円板に加圧成型し、1230℃ ないし 1300℃ で 1 時間焼成した。得られた磁器を厚さ 1 mm に研磨した分、銀電極を焼付けた。

次に室温または 100℃ で 20 kv/cm ないし 25 40 kv/cm の印加電圧 1 時間分極処理を施し圧電的に活性化した。24 時間放置した後圧電性を評価するために径方向振動における電気機械結合係数 (kr) および機械的品質係数 (Q_m) を測定した。この測定は I. R. E の標準回路の方法 30 に従った。なお kr の値の計算は共振および反共振周波数から計算する方式のものを採用した。

また誘電率 (ϵ) および誘電損失 ($\tan\delta$) を 1 kHz の周波数で測定した。

分極処理後の経過時間を変えて、共振周波数 35 (fr) および誘電率 (ϵ) の値を繰り返し測定して経過日数と得られた測定値との関係から (fr, AR) および ϵ の時間に対する安定度を求めた。この場合、 fr および ϵ の経時化 (fr, AR および AR) を次のように定義した。

$$経時変化 = \frac{\phi_t - \phi_1}{\phi_1} = A \log \frac{t}{t_1}$$

ただし

ϕ_1 : 分極処理後 1 日目の fr または ϵ の測定値
 ϕ_t : " " " " " " " "

5

t_1 : 分極処理後1日目を表わす

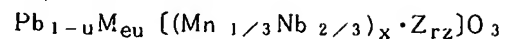
t : " の経過日数

A : 定 数

定数Aを用い、 (kr^2 / Afr) および $(kr^2 / A\epsilon)$ でもつて、 f_r および ϵ の時間に対する安定度 5
 $kr^2 (1 / f_r \cdot AR)$ および $kr^2 (1 / \epsilon AR)$ とし
 た。得られた結果と内代表的な例を第1表に示す。

6

第1表では主成分固溶体を



ただし $Me = Ca, Sr, Ba$

$$x + z = 1.00$$

と表わして示してあり、割成分の含有量を重量% (wt %) で表示してある。

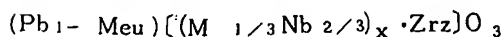
第 1 表

| No. | Me | 成分モル比 | | | 副成分 | kr (%) | Qm | ϵ | tan δ (%) | kr ² /frAR | kr ² / ϵ AR |
|-----|----|-------|------|------|---|-----------|------|------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------|
| | | u | x | z | | | | | | | |
| *1 | — | 0.00 | 0.10 | 0.90 | — | 4 | 400 | 250 | 1.1 | 10 | 4 |
| 2 | — | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.1wt% | 6 | 530 | 290 | 1.1 | 29 | 13 |
| 3 | — | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.1 " | 6 | 490 | 280 | 1.0 | 27 | 12 |
| *4 | Oa | 0.05 | 0.35 | 0.65 | — | 11 | 330 | 910 | 3.6 | 46 | 11 |
| 5 | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.3wt% | 10 | 970 | 940 | 3.4 | 56 | 14 |
| 6 | " | " | " | " | Cr ₂ O ₂ 0.3 " | 9 | 1020 | 950 | 3.3 | 53 | 14 |
| *7 | Sr | 0.10 | 0.25 | 0.75 | — | 10 | 780 | 940 | 3.4 | 35 | 9 |
| 8 | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 12 | 920 | 980 | 3.2 | 55 | 16 |
| 9 | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.2 " | 13 | 890 | 970 | 3.2 | 68 | 21 |
| *10 | — | 0.00 | 0.30 | 0.70 | — | 12 | 890 | 760 | 3.1 | 96 | 19 |
| 11 | — | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.0 1wt% | 12 | 910 | 770 | 2.9 | 106 | 24 |
| 12 | — | " | " | " | " 0.1 " | 14 | 940 | 790 | 2.8 | 152 | 28 |
| 13 | — | " | " | " | " 0.3 " | 14 | 1130 | 310 | 2.8 | 164 | 38 |
| 14 | — | " | " | " | " 1.0 " | 10 | 830 | 710 | 3.3 | 104 | 23 |
| 15 | — | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.3 " | 14 | 1110 | 820 | 2.8 | 175 | 36 |
| *16 | Ba | 0.20 | 0.25 | 0.75 | — | 9 | 760 | 1580 | 4.0 | 13 | 4 |
| 17 | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 12 | 880 | 1650 | 3.4 | 31 | 10 |
| 18 | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.2 " | 11 | 940 | 1630 | 3.5 | 24 | 8 |
| *19 | — | 0.00 | 0.60 | 0.40 | — | 4 | 420 | 1030 | 9.6 | 11 | 4 |
| 20 | — | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.5wt% | 6 | 400 | 920 | 8.7 | 32 | 10 |
| 21 | — | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.5 " | 5 | 380 | 930 | 8.8 | 24 | 9 |

注) 試料No.に*印を付したものは本発明に含まれない組成物である。

第1表から明らかなように本発明組成物は $kr^2/frAR$ および $kr^2/\epsilon AR$ が共に大きく、 Q_m も良好な値を示す優れた圧電磁器になつてゐる。

このように優れた kr^2 (時間安定度) を示す組成範囲は主成分固溶体を



ただし $Me = Ca, Sr, Ba$

$$x + z = 1.00$$

と表わした時に x, z, u がそれぞれ

$$0.10 \leq x \leq 0.60$$

$$0.40 \leq z \leq 0.90$$

$$0 \leq u \leq 0.20$$

と表わされる範囲内にあり、かつ副成分として Fe_2O_3, Cr_2O_3 の内一種類以上の酸化物を 0.01 ないし 1.0 重量% 含有した範囲に限定される。 x, z, u が上記範囲にあれば、実用的な安定度並びに圧電性を示す圧電性磁器が得られる。例えば濾波器用材料に望まれる $kr^2/frAR$ の値は、20 以上であり、これ以下の値になると濾波器の中心周波数や通過帯域の時間変動が大きくなり実用性を失う。

第1表に示した本発明組成物の $kr^2/frAR$ の値はいずれも 20 以上になつており、濾波器用材料に適した圧電性磁器を提供するものである。

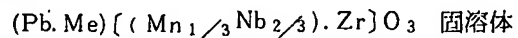
また Fe_2O_3 或は Cr_2O_3 の含有量が上記範囲外になるとこれら酸化物を含まない組成物に比較

して、 kr^2 (安定度) がほとんど改善されてないか、逆に劣化するようになる。

以下の実施例においても特にことわらないかぎり、本実施例と同様な処理を施した時に得られた

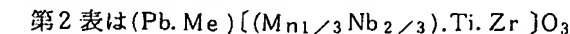
5 結果を示す。

実施例 2



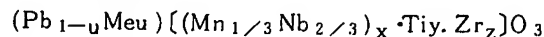
($Me = Ca, Sr, Ba$) を主成分とし、副成分として Fe_2O_3, Cr_2O_3 を含有せしめた組成物

10 の改善された安定度は、さらに $PbTiO_3$ を固溶させた $(Pb, Me)[(Mn_{1/3}Nb_{2/3}) \cdot Ti, Zr]O_3$ 固溶体 ($Me = Ca, Sr, Ba$) を主成分として用いても保存される。そして、 kr や Q_m の値も著しく 40 増大して、各種の目的、用途を持つ磁器濾波器用素子や機械濾波器のトランスジューサ用素子として最して最適な材料を提供する。



を主成分とし、副成分として Fe_2O_3, Cr_2O_3 を含有せしめた組成物で得られる代表的な特性例を示すものである。

なお、 Ti の出発原料として酸化チタン (TiO_2) を用い主成分固溶体を



ただし $Me = Ca, Sr, Ba$

$$x + y + z = 1.00$$

と表現して示した。

11

12

第 2 表

| No. | Me | 主 成 分 モ ル 比 | | | | 副 成 分 | kr (%) | Qm | | tanδ (%) | kr ² /fr.AR | kr ² /AR |
|-----|----|-------------|------|------|------|--|-----------|------|------|-------------|------------------------|---------------------|
| | | u | x | y | z | | | | | | | |
| *22 | — | 0.00 | 0.10 | 0.80 | 0.10 | — | 6 | 910 | 210 | 2.3 | 12 | 4 |
| 23 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 8 | 1050 | 240 | 2.6 | 26 | 9 |
| *24 | — | " | 0.01 | 0.71 | 0.28 | — | 4 | 300 | 190 | 1.6 | 2 | 0.5 |
| 25 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 6 | 390 | 220 | 1.8 | 5 | 1 |
| *26 | — | " | 0.00 | 0.55 | 0.45 | | 8 | 30 | 350 | 1.3 | 3 | 3 |
| *27 | — | " | 0.00 | 0.48 | 0.52 | | 42 | 250 | 1060 | 1.6 | 65 | 9 |
| *28 | — | " | 0.30 | 0.48 | 0.22 | — | 26 | 1140 | 640 | 4.5 | 185 | 54 |
| 29 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 28 | 1330 | 690 | 4.8 | 245 | 71 |
| 30 | Ba | 0.05 | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 30 | 1420 | 720 | 4.4 | 300 | 90 |
| *31 | Sr | 0.05 | 0.10 | 0.46 | 0.44 | — | 52 | 2360 | 1150 | 1.6 | 288 | 78 |
| 32 | " | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.1wt% | 54 | 2510 | 1210 | 1.6 | 343 | 97 |
| 33 | " | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.1wt% | 55 | 2480 | 1200 | 1.5 | 360 | 104 |
| *34 | — | 0.00 | 0.05 | 0.46 | 0.49 | — | 61 | 2030 | 630 | 1.1 | 342 | 124 |
| 35 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.01wt% | 62 | 2250 | 650 | 1.1 | 366 | 137 |
| 36 | — | " | " | " | " | " 0.2wt% | 68 | 2350 | 1140 | 2.7 | 471 | 192 |
| 37 | — | " | " | " | " | " 0.5wt% | 57 | 850 | 1100 | 3.3 | 406 | 162 |
| 38 | — | " | " | " | " | " 1.00wt% | 42 | 680 | 940 | 4.9 | 352 | 126 |
| 39 | — | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.01wt% | 61 | 2180 | 650 | 1.1 | 357 | 133 |
| 40 | — | " | " | " | " | " 0.1wt% | 64 | 2310 | 1110 | 1.2 | 431 | 163 |
| 41 | — | " | " | " | " | " 0.2wt% | 58 | 2150 | 1040 | 1.3 | 436 | 160 |
| 42 | — | " | " | " | " | " 1.00wt% | 41 | 760 | 840 | 4.5 | 350 | 129 |
| *43 | Ca | 0.02 | " | " | " | — | 64 | 1880 | 1370 | 1.2 | 450 | 104 |
| 44 | " | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 69 | 1990 | 1450 | 1.4 | 661 | 140 |
| 45 | " | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.1wt% | 67 | 2030 | 1430 | 1.3 | 599 | 136 |
| *46 | Ba | 0.10 | " | " | " | — | 60 | 2030 | 1160 | 1.3 | 396 | 96 |
| 47 | " | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 66 | 2320 | 1270 | 1.4 | 588 | 132 |

13

14

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----|-------|------|------|------|---------------------------------------|----|------|------|------|-----|-----|
| 48 | " | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.1wt% | 64 | 2290 | 1230 | 1.3 | 569 | 128 |
| *49 | Sr | 0.001 | 0.05 | 0.04 | 0.51 | — | 57 | 2330 | 360 | 1.1 | 357 | 81 |
| 50 | " | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 63 | 2510 | 400 | 1.8 | 528 | 124 |
| *51 | Sr | 0.05 | " | " | " | — | 62 | 2160 | 620 | 1.1 | 422 | 94 |
| 52 | " | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 68 | 2410 | 660 | 1.6 | 625 | 149 |
| *53 | Sr | 0.20 | " | " | " | — | 45 | 650 | 2090 | 1.3 | 224 | 58 |
| 54 | " | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 51 | 770 | 2210 | 1.7 | 356 | 93 |
| *55 | Ca | 0.10 | 0.15 | 0.44 | 0.41 | — | 45 | 1830 | 1110 | 2.2 | 214 | 55 |
| 56 | " | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 50 | 2020 | 1210 | 2.7 | 333 | 86 |
| *57 | — | 0.00 | 0.00 | 0.40 | 0.60 | | 30 | 320 | 460 | 3.1 | 30 | 5 |
| *58 | — | " | 0.00 | 0.30 | 0.70 | | 24 | 380 | 380 | 3.3 | 19 | 3 |
| *59 | — | " | 0.60 | 0.30 | 0.10 | — | 5 | 250 | 980 | 11.2 | 13 | 5 |
| 60 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.5wt% | 7 | 310 | 1090 | 10.8 | 33 | 12 |
| 61 | — | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.3wt% | 7 | 330 | 1070 | 10.3 | 35 | 13 |
| *62 | — | " | 0.00 | 0.10 | 0.90 | | 10 | 580 | 280 | 3.4 | 5 | 0.3 |
| *63 | — | " | 0.10 | 0.30 | 0.60 | — | 33 | 5000 | 300 | 1.2 | 218 | 104 |
| 64 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 37 | 5130 | 370 | 1.5 | 342 | 171 |
| 65 | — | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.1wt% | 36 | 4890 | 330 | 1.4 | 341 | 158 |
| *67 | — | " | 0.30 | 0.20 | 0.50 | — | 23 | 2700 | 420 | 2.7 | 108 | 44 |
| 68 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.5wt% | 25 | 2930 | 380 | 3.2 | 139 | 64 |
| 69 | — | " | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.3wt% | 26 | 2880 | 390 | 3.0 | 161 | 71 |
| *70 | — | " | 0.20 | 0.10 | 0.70 | — | 15 | 4100 | 390 | 1.5 | 58 | 22 |
| 71 | — | " | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 17 | 4310 | 440 | 1.9 | 90 | 33 |
| 72 | Sr | 0.10 | " | " | " | " 0.2wt% | 18 | 4480 | 480 | 1.9 | 108 | 38 |
| *73 | — | 0.00 | 0.01 | 0.09 | 0.90 | — | 6 | 480 | 320 | 2.4 | 8 | 3 |
| 74 | — | 0.00 | " | " | " | Fe ₂ O ₃ 0.2wt% | 8 | 540 | 380 | 2.9 | 16 | 6 |
| 75 | — | 0.00 | " | " | " | Cr ₂ O ₃ 0.1wt% | 7 | 510 | 360 | 2.6 | 13 | 5 |

注) 試料No.に*印を付したものは本発明に含まれない組成物である。

15

第2表のNo.26, 27, 57, 58, 62の例は従来から公知の $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 固溶体で得られる結果を示したものである。これらと比較するならば $(\text{Pb}, \text{Me})[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \cdot \text{Ti}, \text{Zr}] \text{O}_3$ 固溶体 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) は kr^2/frAR および $kr^2/\epsilon\text{AR}$ が極めて良好であり、かつ kr が Q_m も著しく増大している。

さらに $(\text{Pb}, \text{Me})[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \cdot \text{Ti}, \text{Zr}] \text{O}_3$ を主成分とし、副成分として Fe_2O_3 , Cr_2O_3 を含有せしめた本発明組成物は kr および kr^2 (時間安定度) が一層増大し、磁器濾波器用素子や機械濾波器のトランスジューサ素子として最適な材料を提供するものである。

このように優れた圧電性磁器の得られる組成範囲は、 $(\text{Pb}_{1-u}\text{Me}_u)[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x \cdot \text{Ti}, \text{Zr}] \text{O}_3$ 15

ただし $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

$$x + y + z = 1.00$$

において x, y, z の値がそれぞれ

| x | y | z |
|------|------|------|
| 0.10 | 0.00 | 0.90 |
| 0.60 | 0.00 | 0.40 |
| 0.60 | 0.30 | 0.10 |
| 0.10 | 0.80 | 0.10 |
| 0.01 | 0.71 | 0.28 |
| 0.01 | 0.09 | 0.90 |

と表わされる組成比で囲まれる組成範囲内にあり、かつ u の値が

$$0 \leq u \leq 0.20$$

の範囲内にある固溶体を主成分とし、副成分として、 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 の内一種類以上の酸化物を0.01ないし1.0重量%含有せしめた範囲に限定される。

主成分固溶体が上記組成範囲内にあれば kr^2/frAR の値は1.0以上に保たれ、かつ kr や Q_m の値も充分大きな値を保存しており、濾波器用素子に適した材料が得られる。また Fe_2O_3 或は Cr_2O_3 の含有量が上記範囲内にあれば

$(\text{Pb}, \text{Me})[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \cdot \text{Ti}, \text{Zr}] \text{O}_3$ で得られる kr , kr^2/frAR および $kr^2/\epsilon\text{AR}$ の値よりも増大した値が得られる。

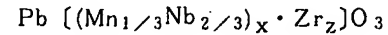
最後に本実施例において、使用した原料粉末は、酸化物および炭酸塩であるが、これら以外に高温

16

で容易に分解し酸化物になるような化合物、例えば蓚酸塩や水酸化物を用いてもよい。

⑦特許請求の範囲

1 $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3]$ で構成され、これを



$$\text{ただし } x + z = 1.00$$

と表わした時に x および z が

$$0.10 \leq x \leq 0.60$$

$$0.40 \leq z \leq 0.90$$

と表わされる範囲内にある組成物を主成分とし、副成分として酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化クロム (Cr_2O_3) の内一種類以上の酸化物を0.01重量%以上1.0重量%以下含有することを特徴とする圧電性磁器。

2 $(\text{Pb}_{1-u}\text{Me}_u)[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x \cdot \text{Zr}_z]\text{O}_3$

20 ただし $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

$$x + z = 1.00$$

で表わされる固溶体において u, x, z がそれぞれ

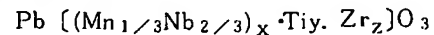
$$0 < u \leq 0.20$$

$$25 \quad 0.10 \leq x \leq 0.60$$

$$0.40 \leq z \leq 0.90$$

と表わされる範囲内にある組成物を主成分とし、副成分として酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化クロム (Cr_2O_3) の内一種類以上の酸化物を0.01重量%以上、1.0重量%以下含有することを特徴とする圧電性磁器。

3 $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3]$ で構成され、これを

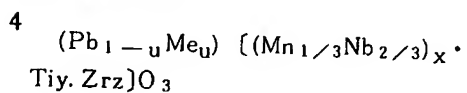


ただし $x + y + z = 1.00$ と表わした時に x, y, z がそれぞれ

| x | y | z |
|------|------|------|
| 0.10 | 0.00 | 0.90 |
| 0.60 | 0.00 | 0.40 |
| 0.60 | 0.30 | 0.10 |
| 0.10 | 0.80 | 0.10 |
| 0.01 | 0.71 | 0.28 |
| 0.01 | 0.09 | 0.90 |

17

で表わされる組成比で囲まれる範囲内にある
(ただし $y = 0.00$ を含まず) 組成物を主成分と
し、副成分として酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化クロム
(Cr_2O_3) の内一種類以上の酸化物を 0.01 重
量%以上、1.0 重量%以下含有することを特徴と
する圧電性磁器。



18

ただし $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

$$x + y + z = 1.00$$

で表わされる固溶体において、 x, y, z の値が
特許請求の範囲 3 と同一範囲内にあり、かつ u の
値が $0 < u \leq 0.20$ と表わされる範囲内にある組
成物を主成分とし、副成分として酸化鉄 (Fe_2O_3)、
酸化クロム (Cr_2O_3) の内一種類以上の酸化物
を 0.01 重量%以上、1.0 重量%以下含有するこ
とを特徴とする圧電性磁器。